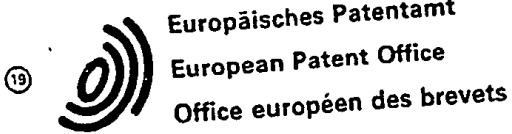


6.02.1984  
PCT/EP 00/0573



(11) Veröffentlichungsnummer:

0 059 451  
A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82101493.3

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 285/16  
C 08 F 4/40, C 08 F 4/32  
A 61 K 6/08, A 61 K 6/10

(22) Anmeldetag: 26.02.82

(30) Priorität: 27.02.81 DE 3107577

(72) Erfinder: Hübner, Heinz-Joachim, Dr.  
Moosbichlweg 16  
D-8031 Wörthsee/Steinebach(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.09.82 Patentblatt 82/36

(72) Erfinder: Purrmann, Robert, Dr.  
Riemerschmidstrasse 18  
D-8130 Starnberg(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE  
(71) Anmelder: Espe Fabrik pharmazeutischer Präparate  
GmbH  
D-8031 Seefeld / Obb(DE)

(72) Erfinder: Burger, Bernd  
Hirtenweg 4a  
D-8031 Hechendorf(DE)

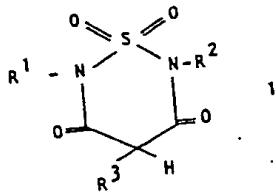
(72) Erfinder: Schmitt, Werner, Dr.  
Prinzenweg 10  
D-8130 Starnberg(DE)

(72) Erfinder: Jochum, Peter, Dr.  
Pointweg 5  
D-8031 Hechendorf(DE)

(74) Vertreter: Abitz, Walter, Dr.-Ing. et al.,  
Abitz, Mof, Gritschneider, Freiherr von Wittgenstein  
Postfach 86 01 09  
D-8000 München 86(DE)

(54) 1,2,6-Thiadiazin-3,5-dion-1,1-dioxide und ihre Verwendung.

(57) Es werden 1,2,6-Thiadiazin-3,5-dion-1,1-dioxide der allgemeinen Formel



A1  
451 A1

in der R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> z.B. Alkyl bedeuten, beschrieben. Diese Verbindungen sind verwendbar als Beschleuniger für die peroxidische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, besonders von (Meth)acrylsäureverbindungen, z.B. in Dentalmassen.

EP 0 059 451

- 1 -

1,2,6-Thiadiazin-3,5-dion-1,1-dioxide  
und ihre Verwendung

B e s c h r e i b u n g

Aus USA-Patentschrift 2 956 997 sind 1,2,6-Thiadiazin-3,5-dion-1,1-dioxide (Malonylsulfamide) bekannt, bei denen der Substituent an dem einen Ring-Stickstoffatomen ein aromatischer oder araliphatischer

5 Kohlenwasserstoffrest sein muß. Die dort beschriebenen Verbindungen sollen pharmazeutische Eigenschaften, insbesondere eine antiphlogistische, antipyretische und analgetische Wirksamkeit aufweisen und sollen daher für die Behandlung von rheumatischen Beschwerden geeignet sein.

10 In der Deutschen Auslegeschrift 1 495 520 ist ein Verfahren zum Polymerisieren von Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat oder Styrol in Gegenwart von organischen Peroxiden erläutert, bei dem man

15 als Beschleuniger unter anderem Barbitursäuren einsetzen kann. Zusätzlich kann man außerdem eine Verbindung einsetzen, die ionogen gebundenes Halogen enthält, und/oder eine Kupferverbindung. Das dort beschriebene Verfahren soll beispielsweise Anwendung finden bei der Herstellung von Abdruckmassen, Füllmassen, Prothesen, Einbettungen und

20 Fixierungen auf zahnärztlichem und zahntechnischem Gebiet.

Die Erfindung ist in den Patentansprüchen definiert.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach einem der in der US-PS 2 956 997 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden 25 Malonsäureverbindung oder einem Derivat einer solchen Verbindung mit einem entsprechend substituierten Sulfamid.

- 2 -

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II sind brauchbar als Beschleuniger für die durch Peroxo-Verbindungen bewirkte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere von Acrylsäure-Verbindungen und Methacrylsäure-Verbindungen, vorzugsweise von deren Estern. Die Malonylsulfamide müssen so ausgewählt werden, daß sie im zu härtenden Monomeren hinreichend löslich sind.

Die Malonylsulfamide werden in Konzentrationen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die 10 polymerisierbaren Monomeren, eingesetzt.

Zur weiteren Beschleunigung wird die Polymerisation vorzugsweise in Gegenwart von Schwermetallverbindungen und ionogenem Halogen oder Pseudohalogen durchgeführt. Als Peroxo-Katalysatoren werden zumeist organische Peroxide, wie Benzoylperoxid oder Lauroylperoxid, eingesetzt; als Schwermetall ist Kupfer, als Halogenid das Chlorid besonders geeignet. An Peroxo-Katalysatoren werden, gegebenenfalls zusammen mit einem Phlegmatisierungsmittel, 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, an Schwermetall (geeigneterweise in Form löslicher, organischer Verbindungen) 1 - 200 ppm, vorzugsweise 10 - 100 ppm, und an (Pseudo)halogenidionen (geeigneterweise in Form eines löslichen Salzes) 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, eingesetzt, jeweils bezogen auf den polymerisierbaren Anteil der Masse.

25 In üblicher Weise können die polymerisierbaren Massen noch Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Trübungsmittel und/oder

- 2 -

Stabilisatoren gegen Licht- und Wärmeeinwirkung enthalten.

Für die Kaltpolymerisation von Monomeren, wie (Meth-)acrylsäureestern, haben die Verbindungen der Formeln I und II den Vorteil gegenüber Barbitursäureverbindungen, daß die Temperatur während des Polymerisationsvorganges weniger hoch ansteigt.

Dies ist von besonderem Vorteil in der Dentalmedizin, wenn größere Substanzmengen im Munde polymerisiert werden müssen, wie dies z.B. bei der Herstellung von temporären Kronen und Brücken der Fall ist. Als polymerisierbare Monomere werden in der Dentaltechnik meist mono-, di- oder polyfunktionelle (Meth-)acrylsäureester verwendet, z.B. die Dimethacrylsäureester der deutschen Patentschrift 1 921 969 oder der deutschen Offenlegungsschrift 24 14 258.

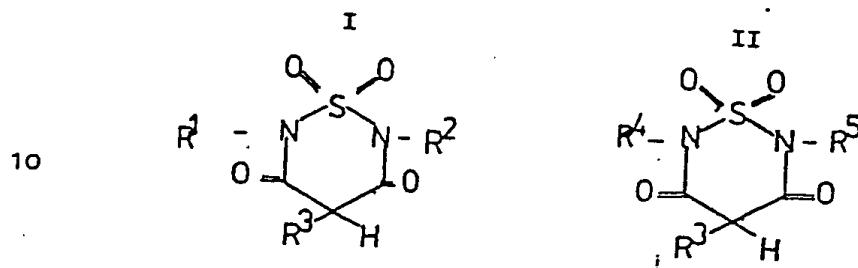
Wie unten durch Vergleichsversuche gezeigt wird, werden unter Einsatz der erfindungsgemäßen Beschleuniger dentale, semipermanente Kronen und Brücken erhalten, die gegenüber den Materialien des Standes der Technik überlegene mechanische Eigenschaften aufweisen bei vergleichsweise geringer Temperaturerhöhung während der Polymerisation.

Zur Verringerung des Polymerisationsschrumpfs und zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit sowie zum Farbangleich an die natürlichen Zähne werden den Monomeren vor der Polymerisation Füllstoffe, Farbstoffe und/oder Fluoreszenzstoffe zugesetzt. Als Füllstoffe eignen sich unter anderem bereits fertig pigmentierte Polymethylmethacrylatperlen oder andere pulverisierte organische Polymerisate sowie auch anorganische Füllstoffe, insbesondere mikrofeine Füllstoffe, wie Pyrogene Kiesel säure.

- 4 -

Die unter Einsatz der erfundungsgemäßen Verbindungen erhaltenen Polymerisate haben hohe Farbstabilität und gute mechanische Festigkeit.

Die Reste  $R^1$  bis  $R^5$  der Formeln I und II können folgende Bedeutung haben:



Wenn einer der Reste  $R^1$  bis  $R^5$  unsubstituiertes Alkyl bedeutet,  
 15 so kann dieser Rest gerade oder verzweigt sein und beispielsweise 1 - 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 - 10 und insbesondere 1 - 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylreste mit 3 - 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für niedrig-molekulare Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl,  
 20 i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, s-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl und Isoamyl.

Wenn einer der Reste  $R^1$  bis  $R^5$  einen substituierten Alkylrest darstellt, so weist der Alkylteil dieses Restes vorzugsweise die Anzahl von Kohlenstoffatomen auf, die oben für unsubstituiertes Alkyl angegeben sind.

Ist einer der Reste  $R^1$  -  $R^5$  Alkoxyalkyl oder Alkoxy carbonyl-alkyl, so enthält der Alkoxyrest beispielsweise 1 - 5 Kohlen-

- 4 -

stoffatome und ist vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl oder Isoamyl. Ist einer der Reste  $R^1$  bis  $R^5$  Halogenalkyl, so wird unter Halogen Brom, Jod, Chlor oder Fluor verstanden.

5 Wenn einer der Reste  $R^3$  bis  $R^5$  Arylalkyl bedeutet, so sind Phenyl und Naphthyl als Aryl bevorzugt. Besonders bevorzugte Arylalkylreste sind Benzyl und Phenylethyl.

10 Bedeutet einer der Reste  $R^1$  bis  $R^5$  Cycloalkylalkyl, so sind  $C_4$ - bis  $C_7$ -Cycloalkyl, besonders Cyclohexyl und Cyclopentyl, als Cycloalkyl bevorzugt.

15 Bedeutet einer der Reste  $R^1$  bis  $R^5$  Alkenyl, so sind  $C_3$ - bis  $C_5$ -Alkenylreste, insbesondere Allyl, bevorzugt.

20 Wenn einer der Reste  $R^4$  oder  $R^5$  unsubstituiertes Cycloalkyl bedeutet, so sind  $C_4$ - bis  $C_7$ -Cycloalkylreste bevorzugt, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl.

25 Bedeutet einer der Reste  $R^1$  bis  $R^5$  substituiertes Cycloalkyl, so sind die vorstehend angegebenen Cycloalkylreste bevorzugt, wobei der oder die Substituenten am Cycloalkylrest z.B.  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl oder i-Butyl, Fluor, Brom, Jod, Chlor oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, insbesondere Methoxy sein können.

30  $R^4$  und  $R^5$  können auch, gegebenenfalls substituiertes, Aryl sein. Hier sind Phenyl und Naphthyl bevorzugt und als Ringsubstituenten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, besonders Methyl, Halogen oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, besonders Methoxy.

- 6 -

Die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. die Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> sind vorzugsweise identisch.

Als Einzelbeispiele von erfindungsgemäßen Malonylsulfamiden seien genannt:

5	2,6-Dimethyl-4-isobutyl-malonylsulfamid	(Fp. 59°C)
	2,6-Dibutyl-4-isobutyl-malonylsulfamid	(Fp. -3°C; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4711)
	2,6-Diisobutyl-4-propyl-malonylsulfamid	(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4707)
	2,6-Dibutyl-4-propyl-malonylsulfamid	(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4728)
	2,6-Dimethyl-4-ethyl-malonylsulfamid	(Fp. 50°C)
10	2,6-Dioctyl-4-isobutyl-malonylsulfamid	(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4630)

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Malonylsulfamide bei der Kalthärtung zeigen die nachstehend aufgeführten Versuche:

Man löst 80 mg Bis-(1-phenyl-pantan-1,3-dionato)-Kupfer (II) und 4,8 g 8-Phenylethyl-dibutyl-ammoniumchlorid in 400 g 2,2-15 Bis[p-( $\gamma$ -hydroxy-propoxy)-phenyl]-propan-dimethacrylat und verknnetet diese Lösung mit 85 g silanisierter, mikrofeiner Kieselsäure. Zu 1,36 g dieser Paste gibt man 40 mg 50%iges Benzoylperoxid (in Phthalat) und die in der Tabelle aufgeführte Barbitursäure bzw. das Malonylsulfamid hinzu. Die Menge an Be-20 schleuniger wird durch einen Vorversuch so gewählt, daß der Abbindebeginn (Gelierungsbeginn) nach ca. 2,5 min. erfolgt. Mit der aktivierten Mischung wird eine 1 ml-Kunststoffform gefüllt und mit einem Trichter als Windschutz überdeckt. Durch die Trichteröffnung wird ein feines Thermoelement eingeführt und 25 der Temperaturverlauf während der Erhärtung an einem geeigneten Meßinstrument verfolgt. Die Maximaltemperatur ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

- 6 -

- 7 -

Beschleuniger	Abbindebeginn (min./sec.)	Abbindeende (min./sec.)	Temperatur- spitze (°C)
1,5-Dimethyl-3-iso- butyl-barbitursäure	2'30"	8'	53
5 2,6-Dimethyl-4-iso- butyl-malonyl- sulfamid	2'30"	5'	45
10 2,6-Dibutyl-4-iso- butyl-malonyl- sulfamid	2'30"	5'	45

Ausgehend von Raumtemperatur ist im Falle der Barbitursäure die Temperaturerhöhung um mehr als ein Drittel größer als bei den erfindungsgemäßen Malonylsulfamiden. Diese geringere Temperaturerhöhung ist von besonderer Bedeutung in der Dentalmedizin, da thermische Belastungen bei der Polymerisation im Mund die durch das Beschleifen bereits stark beanspruchten Zahnstümpfe schädigen können.

#### Herstellungsbeispiel

208 g N,N'-Di-n-butylsulfamid werden in 400 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 144 g frisch destilliertes Malonyldichlorid zugetropft. Es tritt Gasentwicklung bei leichter Wärmetönung ein. Nach dem Ende des Zutropfens wird für 7 h auf 70°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 n-Natronlauge gelöst und mit Toluol extrahiert.

- 7 -

- 8 -

Die wässrige Phase wird mit Salzsäure angesäuert, mit Dichlormethan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und lösungsmittelfrei gemacht. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert; bei 0,4 mbar gehen zwischen 110°C und 115°C 175 g 2,6-Di-n-5 butyl-malonyl-sulfamid (I) über. Das Säureäquivalent bei der Titration mit Natriummethylat beträgt 275 (Theorie: 276).

30,5 g des Destillationsprodukts (I) werden in 100 ml Eisessig gelöst, mit 15,8 g Isobutyraldehyd versetzt und 5 h bei 80°C gehalten. Dann wird das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser gegossen, 10 das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es wird erneut in 1 l Wasser gelöst und wie vorher extrahiert, getrocknet und zur Trockene gebracht. Man erhält 29 g 2,6-Di-n-butyl-4-isobutyliden-malonylsulfamid (II); das Säureäquivalent ist 333 (Theorie: 330); 15  $n_D^{20} = 1,4887$ .

10 g der Alkyldenverbindung (II) werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und zusammen mit ca. 2 ml Raney-Nickel in Stickstoffatmosphäre in einen Metallautoklaven gegeben. Nach Aufpressen von 50 bar Wasserstoff wird bei 100°C 1 min. geschüttelt; 20 der Druckabfall beträgt ca. 10 bar. Nach dem Abkühlen wird dekantiert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 2-n Natronlauge aufgenommen. Nach Ausschütteln mit Toluol wird mit 2-n Salzsäure angesäuert, mit Dichlormethan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt (0,3 mbar, 130°C). 25 Man erhält 3,5 g 2,6-Di-n-butyl-4-isobutyl-malonylsulfamid; Säureäquivalent 331 (Theorie: 330)  $n_D^{20} = 1,4711$ ; Fp. -3°C.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, rel. int. TMS)

0,8 - 1,13  $\delta$ , Multiplett (m), 12 H  
 30 1,13 - 2,07  $\delta$ , m, 11 H  
 3,63 - 4,15  $\delta$ , m, 5 H.

- 8 -

Die weiteren Verbindungen werden in analoger Weise hergestellt:

2,6-Dimethyl-4-ethyl-malonylsulfamid	(Fp. 50°C)
2,6-Dimethyl-4-isobutyl-malonylsulfamid	(Fp. 59°C)
2,6-Diethyl-4-butyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4761)
5 2,6-Dipropyl-4-ethyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4760)
2,6-Dipropyl-4-propyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4741)
2,6-Dibutyl-4-ethyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4733)
2,6-Dibutyl-4-butyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4729)
2,6-Diisobutyl-4-ethyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4719)
10 2,6-Diisobutyl-4-butyl-malonylsulfamid	(Fp. 31°C)
2,6-Diisobutyl-4-benzyl-malonylsulfamid	(Fp. 73°C)
2,6-Bis-( $\gamma$ -methoxy-propyl)-4-isobutyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4739)
2,6-Dioctyl-4-isobutyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4630)
2,6-Dilauryl-4-isobutyl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4674)
15 2,6-Dibutyl-4-lauryl-malonylsulfamid	( $n_D^{20}$ = 1,4622)

Anwendungsbeispiel 1 (Gießharz)

Es wird eine Lösung hergestellt aus:

400,0 g	2,2-Bis[p-( $\gamma$ -hydroxy-propoxy)-phenyl]-propan-di-methacrylat
20 4,8 g	( $\beta$ -Phenyl-ethyl)-dibutyl-ammonium-chlorid
80,0 mg	Bis-(1-phenyl-pentan-1,3-dionato)-Kupfer (II)

Zur Stabilisierung gegen frühzeitige Polymerisation und zur Standardisierung der Reaktivität werden dem Gemisch 50 ppm p-Methoxy-phenol zugesetzt; in einem geschlossenen Gefäß ist 25 es mehrere Monate haltbar.

- 10 -

2 g dieser Lösung werden mit 80 mg 50%iger Benzoylperoxid-paste (in Phthalat) und 80 mg 2,6-Dimethyl-4-isobutyl-malonyl-sulfamid (1:1 mit Phthalat vermischt) rasch homogen vermischt. Die entstandene Masse ist ca. 2 min. fließfähig und wird in 5 eine zylindrische Metallform gegossen. Nach ca. 8 min. ist unter geringer Wärmeentwicklung ein harter, glasklarer Formkörper entstanden.

Anwendungsbeispiel 2 (Gießharz)

2 g der in Anwendungsbeispiel 1 hergestellten Lösung werden 10 mit

80,0 mg 20%iger Lauroylperoxidpaste (in Phthalat) und  
80,0 mg 2,6-Dibutyl-4-isobutyl-malonyl-sulfamid  
(hergestellt nach dem Herstellungsbeispiel)

homogen vermischt; die Masse bleibt etwa 2 min. fließfähig. 15 Das erhaltene Gemisch erhärtet unter geringer Wärmeentwicklung und ist zur Herstellung harter, glasklarer, farbstabiler Formkörper geeignet.

Anwendungsbeispiel 3 (Dentalmasse)

Die in Anwendungsbeispiel 1 hergestellte Lösung wird mit 85 g 20 silanisierter, mikrofeiner Kieselsäure (zahnähnlich eingefärbt) zu einer noch fließfähigen Paste verknetet.

680 mg dieser Paste werden mit

20 mg 20%iger Lauroylperoxidpaste (in Phthalat) und  
20 mg 2,6-Dibutyl-4-isobutyl-malonylsulfamid

- 10 -

homogen vermischt. Die Mischung ist ca. 2,5 min. verarbeitungsfähig und ist zur Herstellung von Zahnersatzteilen geeignet.

Anwendungsbeispiel 4 (Herstellung einer semipermanenten Brücke)

5 1,36 g der aktivierten Mischung nach Anwendungsbeispiel 3 werden mit einer Spritze in einen Alginat- oder Silikonabdruck eingebracht, der vor der Präparation der Brückenzähne gewonnen wurde und in dem eine tiefe Rille zwischen den Abdrücken der Pfeilerzähne eingeschnitten ist. Der gefüllte Abdruck wird 10 in den Mund des Patienten eingesetzt und nach Beginn der Erhärtung (etwa 3 - 4 min. nach Mischbeginn) mit dem Formkörper wieder aus dem Munde entfernt; während der Erhärtung tritt nur eine geringe Temperaturerhöhung auf.

Ca. 6 min. nach Mischbeginn kann die semipermanente Brücke in 15 üblicher Weise finiert werden. Man erhält ein kosmetisch gutes und mechanisch stabiles Zahnersatzteil von hoher Farbstabilität, das gegebenenfalls reparaturfähig ist.

Vergleichsversuch

Einige physikalische Werte des nach Anwendungsbeispiel 3 erhaltenen, erhärteten Materials für semipermanente Kronen und Brücken (nachfolgend als "(A)" bezeichnet), werden mit den Daten handelsüblicher Materialien verglichen.

Material (B) ist auf Epimin-Basis ("SCUTAN", Fa. ESPE);  
Material (C) auf Acrylat-Basis ("TRIM", Fa. Bosworth).

- 12 -

Material	Druckfestig- keit	Biegefestig- keit	Oberflächen- härte
(A) (erfindungsgemäß)	240 MPa	100 MPa	120 MPa
5 (B) Epimin-Basis (Stand der Technik)	75 MPa	70 MPa	85 MPa
(C) Acrylat-Basis (Stand der Technik)	70 MPa	60 MPa	40 MPa

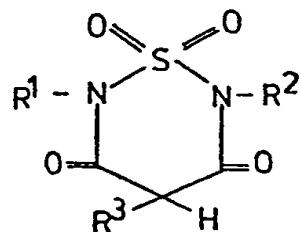
- 12 -

- 1 -

Patentansprüche

1. 1,2,6-Thiadiazin-3,5-dion-1,1-dioxide der allgemeinen Formel

5



I

10 worin bedeuten

R¹ und R², die gleich oder verschieden sein können,

Alkyl

Alkyl, substituiert durch

Alkoxy,

15 Halogen,

Alkoxy carbonyl oder

Cycloalkyl

Alkenyl,

substituiertes Cycloalkyl und

20 R³ Alkyl,

substituiertes Alkyl oder

Alkenyl oder

substituiertes Cycloalkyl.

25 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R² und/oder R³ C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, oder C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl bedeuten.

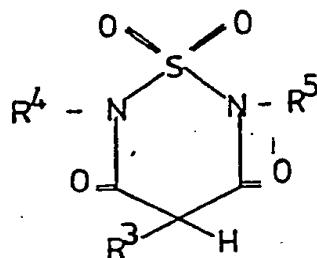
- 2 -

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  die gleiche Bedeutung haben.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$   $C_3$ - bis  $C_6$ -Alkyl bedeuten.

5. Verwendung von 1,2,6-Thiadiazin-3,5-dion-1,1-dioxiden der allgemeinen Formel

10



II

15

worin bedeuten,  
 $R^4$  und  $R^5$ , die gleich oder verschieden sein können,  
 Alkyl,  
 substituiertes Alkyl,  
 Alkenyl,  
 Cycloalkyl,  
 substituiertes Cycloalkyl,  
 20 Aryl oder  
 substituiertes Aryl und  
 $R^3$  Alkyl,  
 substituiertes Alkyl,  
 Alkenyl oder  
 substituiertes Cycloalkyl

als Beschleuniger für die peroxidische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere von Methacrylsäureverbindungen oder Acrylsäureverbindungen.

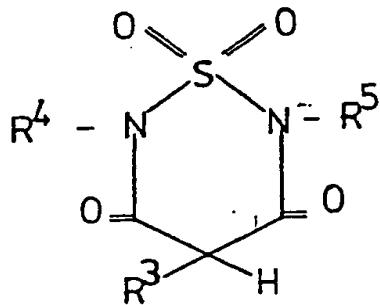
- 5 6. Verwendung nach Anspruch 5 zusammen mit einer Schwermetallverbindung, insbesondere einer Kupferverbindung, und einem Halogenid- oder Pseudohalogenidion, insbesondere dem Chloridion.
7. Verwendung nach Ansprüchen 5 oder 6 zur Herstellung von  
10 Dentalmassen

- 1 -

## ANSPRÜCHE FÜR ÖSTERREICH

1. Verwendung von 1,2,6-Thiadiazin-3,5-dion-1,1-dioxiden  
der allgemeinen Formel

5



II

10 worin bedeuten,.

R&lt;sup&gt;4&lt;/sup&gt; und R&lt;sup&gt;5&lt;/sup&gt;, die gleich oder verschieden sein können,

Alkyl,

substituiertes Alkyl,

Alkenyl,

15 Cycloalkyl,

substituiertes Cycloalkyl,

Aryl oder

substituiertes Aryl und

20 R&lt;sup&gt;3&lt;/sup&gt; Alkyl,

substituiertes Alkyl,

Alkenyl oder

substituiertes Cycloalkyl

als Beschleuniger für die peroxidische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere von Methacrylsäureverbindungen oder Acrylsäureverbindungen.

- 5 2. Verwendung nach Anspruch 1 zusammen mit einer Schwermetallverbindung, insbesondere einer Kupferverbindung, und einem Halogenid- oder Pseudohalogenidion, insbesondere dem Chloridion.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 oder 2 zur Herstellung von  
10 Dentalmassen



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - B - 1 090 224 (GEIGY) * Anspruch 1 * --	1	C 07 D 285/16 C 08 F 4/40 C 08 F 4/32 A 61 K 6/08 A 61 K 6/10
A	US - A - 2 686 775 (HOWARD) * Beispiel 1 * --	2,5	
A	US - A - 3 207 815 (JOO) * Spalte 3-4 * -----	2,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
			C 07 D 285/00 C 08 F 4/00 A 61 K 6/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<input checked="" type="checkbox"/> X von besonderer Bedeutung allein betrachtet <input type="checkbox"/> Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie <input type="checkbox"/> A technologischer Hintergrund <input type="checkbox"/> O nichtschriftliche Offenbarung <input type="checkbox"/> P Zwischenliteratur <input type="checkbox"/> T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze <input type="checkbox"/> E älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist <input type="checkbox"/> D in der Anmeldung angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> L aus andern Gründen angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	28-05-1982	BRUS	

